

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 35/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800502.8

[43] 公开日 2001 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1300446A

[22] 申请日 2000.3.10 [21] 申请号 00800502.8

[30] 优先权

[32] 1999.3.10 [33] JP [31] 063074/1999

[32] 1999.3.10 [33] JP [31] 063088/1999

[32] 1999.3.10 [33] JP [31] 063093/1999

[32] 1999.3.10 [33] JP [31] 063099/1999

[32] 1999.8.30 [33] JP [31] 243118/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/01469 2000.3.10

[87] 国际公布 WO00/54343 日 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.4

[71] 申请人 住友特殊金属株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 贞富信裕 山下治

西乡恒和 能见正夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

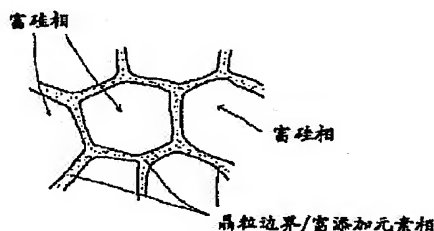
代理人 王永刚

权利要求书 4 页 说明书 56 页 附图页数 7 页

[54] 发明名称 热电转换材料及其制作方法

[57] 摘要

硅基热电转换材料和热电转换元件,其中硅基热电转换材料的热导率被降低而没有降低材料的 Seebeck 系数和电导率,这使品质因数显著增大。多晶结构包括由富硅相和富添加元素相组成的晶粒,其中至少一种添加元素淀积在晶粒边界处,结果得到了极大的 Seebeck 系数和低的热导率,使热电转换速率显著增大,并且硅基热电转换材料主要由硅组成,硅是丰富的资源,几乎不会带来环境污染的问题。例如,向硅基热电转换材料添加碳、锗或锡能使热导率显著降低而不会改变硅基材料的载流子浓度。对于降低热导率,5—10 原子%的掺杂量是理想的,且如果为产生 p 型或 n 型半导体而加入添加元素和在多晶硅的晶粒边界淀积了 IV 族元素,则所得的 p 型或 n 型半导体的载流子浓度为 $10^{17} - 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$,热导率为 $50 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 或更小。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 0.001-30 原子%的一种添加元素或几种添加元素的组合, 至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

2.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 0.001-20 原子%的能产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合, 至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

3.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 0.001-20 原子%的能产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合和 0.1-10 原子%的不产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合, 至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

4.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 0.1-20 原子%的不产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合和 0.001-10 原子%的产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合, 至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

5.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 0.1-10 原子%的不产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合和 0.001-10 原子%的产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合, 至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

6.一种具有晶体结构的热电转换材料, 其中在硅中含有 5-10 原子%的不产生载流子的一种添加元素或几种添加元素的组合(化合物半导体除外)、1-10 原子%的至少一种类型的 III-V 族化合物半导体或 II-VI 族化合物半导体和 0.001-5 原子%的产生载流子的一种添加

元素或几种添加元素的组合，至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子% 的晶粒上及其晶粒边界处。

7. 根据权利要求 1-6 的热电转换材料，其中能产生载流子并使所述材料成为 p 型半导体的添加元素（添加元素 A_p ）是从包括 Ap1 族（Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl）和过渡金属元素 M_1 （Y, Mo, Zr）的组中选择的一种或几种。

8. 根据权利要求 1-6 的热电转换材料，其中能产生载流子并使所述材料成为 n 型半导体的添加元素（添加元素 A_n ）是从包括 An1 族（N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te），过渡金属元素 M_2 （Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au；这里 Fe 占 10 原子% 或更少）和稀土元素 RE（La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu）的组中选择的一种或几种。

9. 根据权利要求 1、3、4、5 和 6 的热电转换材料，其中不产生载流子的添加元素是从包括硅以外的 IV 族元素、III-V 族化合物半导体和 II-VI 族化合物半导体的组中选择的一种或几种。

10. 根据权利要求 1-9 的热电转换材料，其中所述材料是从熔融体、烧结体、热处理叠层体经淬火得到的坯料或具有 5-40% 孔隙率的材料。

11. 根据权利要求 10 的热电转换材料，其中所述材料由载流子浓度为 $10^{17} - 10^{21}$ (M/m^3) 且其热导率不大于 $50W/m \cdot K$ 的 p 型或 n 型半导体材料组成。

12. 根据权利要求 10 的热电转换材料，其中不产生载流子的添加元素是锗，和所述半导体中的载流子浓度为 $10^{19} - 10^{21}$ (M/m^3)。

13. 一种用于制作根据权利要求 1-6 的热电转换材料的方法，包括冷却熔融体使得添加元素包含在硅中的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子% 的晶粒上及其晶粒边界处。

14. 根据权利要求 13 的制作热电转换材料的方法，其中所述熔化是电弧熔化或高频熔化。

15. 根据权利要求 13 的制作热电转换材料的方法，其中所述熔化和冷却由 CZ 方法、FZ 方法或 ZL 方法完成。

16. 一种用于制作根据权利要求 1-6 的热电转换材料的方法，包括粉碎在硅中包含添加元素的材料步骤，烧结该粉末的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

17. 一种用于制作根据权利要求 1-6 的热电转换材料的方法，包括冷却熔融体使得添加元素包含在硅中的步骤，粉碎所得的材料步骤，和烧结该粉末的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

18. 根据权利要求 17 的制作热电转换材料的方法，其中具有平均晶粒直径为 1-50 微米且平均颗粒直径为 3-100 微米的粉末被烧结。

19. 一种用于制作根据权利要求 1-6 的热电转换材料的方法，包括用添加元素涂覆硅粉末或将添加元素嵌入硅粉末中的步骤，和烧结硅粉末的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

20. 根据权利要求 19 的制作热电转换材料的方法，其中硅粉末本身包含添加元素。

21. 根据权利要求 19 的制作热电转换材料的方法，其中涂覆步骤是汽相生长工艺或放电等离子体处理。

22. 根据权利要求 19 的制作热电转换材料的方法，其中嵌入步骤是机械融合处理。

23. 一种用于制作根据权利要求 1-7 的热电转换材料的方法，包括交替地或以所需的图案形成和层叠硅层或含硅的层和含添加元素的层，和使层叠区域经受热处理的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子

%的晶粒上及其晶粒边界处。

24. 一种用于制作根据权利要求 1-6 的热电转换材料的方法，包括冷却熔融体使得添加元素包含在硅中的步骤，粉碎所得的材料的步骤，和热压或放电等离子体烧结粉末以调节孔隙率为 5-40% 的步骤，和使得在获得的晶体结构中至少一种类型的添加元素淀积在其中硅占多晶结构的至少 80 原子%的晶粒上及其晶粒边界处。

说 明 书

热电转换材料及其制作方法

5 本发明涉及一种新颖的热电转换材料，其中在纯硅中掺有各种添加元素，更具体地涉及具有多晶结构的硅基热电转换材料，其特征在
10 于所述晶体结构包括由富硅相和富添加元素相组成的晶粒，在富添加元素相中至少一种类型的添加元素沉积在其晶粒边界，结果是获得了极大的 Seebeck（塞贝克）系数和极低的 $50\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或更小的热导率，
15 使得热电转换率显著上升，所述硅基热电转换材料主要由硅组成，它是一种丰富的资源而且几乎没有环境污染。

由于热电转换材料能提供近代工业需要的热能的高效利用，它们被期望投入实用。已经研究了很广泛的应用，例如将废热转换为电能的系统，易于在户外获得电能的小型便携发电机，气体设备的火焰探
15 测器，等等。

热能到电能的转换效率是品质因数 ZT 的函数，与 ZT 成比例增大。品质因数由公式 1 表示。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad \text{公式 1}$$

20 这里， α 是热电材料的 Seebeck 系数， σ 是电导率， κ 是热导率， T 表示为热电材料在高温侧（ T_H ）和低温侧（ T_L ）的绝对温度平均值。

迄今为止已知的热电转换材料，例如 FeSi_2 和 SiGe 等硅化物，是丰富的自然资源，但前者的品质因数 ZT 为 0.2 或更小，其转换效率低且其可用温度范围极窄，而后者除了锗含量为约 20 - 30 原子%，其热导率没有降低，但锗是稀有资源。并且硅和锗对于完全固溶有较
25 宽的液相线和固相线，且很难用熔化或区熔法制作得到均匀组分。这里只指出了两个阻碍其工业应用的问题。为此上述材料没有获得广泛应用。

目前具有最高品质因数的热电转换是具有方钴矿型晶体结构的 IrSb_3 ，和 BiTe 、 PbTe 以及其他硫族化合物，它们已知能提供高效热

电转换能力，但从环保角度看，将来可能会限制使用这些重金属元素。

5 硅具有高的 Seebeck 系数，但具有极高的热导率，因此被认为不是高效的热电材料，对其热电特性的研究也限于载流子浓度 $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ 或更低的硅。

10 本发明人发现用各种元素掺杂纯硅，例如用少量的 III 族元素或 V 族元素和小量的 IV 族元素掺杂硅，能使硅具有较低的热导率，且 Seebeck 系数将等于或优于常规的 Si-Ge 和 Fe-Si 化合物的 Seebeck 系数，或在给定的载流子浓度的情况下变为极高。他们还发现该材料作为热电转换材料具有好的品质因数，且不会损失硅材料的基本优点。

15 发明人用各种元素掺杂纯硅制作 p 型硅和 n 型半导体，并检测掺杂量和热电特性的关系，结果发现直到 $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ 的掺杂量（即，载流子浓度），Seebeck 系数与载流子浓度成反比降低，但在 10^{18} 到 $10^{19}(\text{M}/\text{m}^3)$ 之间具有最大值。

本发明的目的是进一步降低热导率或进一步增强 Seebeck 系数，以便提高性能，而不会牺牲本发明人发现的这种新颖的硅基热电转换材料具有的高 Seebeck 系数和电导率。

20 发明人仔细地研究了掺杂各种添加元素的硅基热电转换材料获得高 Seebeck 系数的机制，由此发现这种新颖的硅基材料具有多晶结构，其晶粒由富硅相和其中至少一种添加元素沉积在其晶粒边界的富添加元素相组成。

25 这里的术语“添加元素”是指能使硅成为 p 型或 n 型半导体的元素，或更具体地指产生载流子的元素，和不产生载流子的元素。因此，“添加元素”本身表示产生载流子的元素和不产生载流子的元素，当需要区分时，它指的是产生载流子的元素，或不产生载流子的元素。

“富硅相”是其中硅含量至少占晶粒的 80 原子%的晶相。“富添加元素相”是其中添加元素沉积在由富硅相组成的晶粒的晶粒边界

处，包围任何物质，依赖于掺杂量，从沉积为刚好足以粘附在晶粒上到沉积为足以在晶粒表面形成一层，且该晶相具有沉积在这些晶粒边界的至少一种添加元素。也包括其中少量的硅沉积在晶粒边界的情况。

5 具体地讲，本发明是热电转换材料，其晶体结构中含有占硅的 0.001-30 原子%的一种或几种添加元素，其中至少一种添加元素沉积在其中硅含量至少占多晶结构的 80 原子%的晶粒的晶粒边界处。

发明人还研究了其中晶粒内部是富硅相而晶粒边界是富添加元素相的具体结构，发现在其晶粒边界发生添加元素内聚的富添加元素相中载流子电导率增大了，在富硅相（主晶相）中获得了高 Seebeck 系数，这表示获得了具有高品质因数的材料。

15 鉴于此，发明人试图除组分外还控制晶体结构作为保持高 Seebeck 系数和降低热导率的方法，发现如果在熔化和固化过程中控制冷却速率，富硅相和富添加元素相将以需要的排列散布在材料中，由此获得高品质因数的材料。

具体地将，本发明是热电转换材料，该材料本身是从熔融体，烧结体，热处理的叠层体淬火的坯料或具有 5-40% 孔隙率的材料。

20 本发明的特征还在于晶粒尺寸，其能保持较小（1-50 μ m），且具有上述具体结构的热电转换材料能通过如下方法获得：使上述熔融体经受常规的冷却或淬火，使上述材料为粉末，铸模并烧结所述粉末。

25 本发明还公开了一种获得用于烧结的硅基粉末的方法，其中硅粉末或含有添加元素的硅基粉末通过放电等离子体处理或汽相生长方法例如汽相淀积、溅射或 CVD 用添加元素涂覆，或通过使用含添加元素的气体的等离子体处理用添加元素涂覆，或通过机械融合嵌入添加元素。

发明人仔细研究了一种结构和可以简便地获得具有上述结构的硅基热电转换材料的制作方法，结果发现例如如果形成硅层或含硅层和含添加元素的层并交替地层叠它们，然后热处理，对每一层或沿层

叠厚度方向将获得图 5 所示的相同结构。

发明人还发现，通过交替形成和层叠含硅层（硅和一种添加元素）和含添加元素的层（其中添加元素是主要成分，但也含硅），所得到的结构是和通过在熔化和固化过程中控制冷却速率所获得的结构二维等价的，且前者可通过一简单方法获得，该方法只包括在衬底上形成上述具有高品质因数的材料。

发明人仔细研究了硅基热电转换材料，其中硅中掺有 II 族、III 族、V 族或 VI 族元素、过渡金属元素或稀土元素。结果发现，掺杂得到的对热电转换材料有用的载流子浓度是 10^{17} - 10^{21} (M/m³)，对掺杂量有一个极限，而硅基材料的热导率必须进一步降低以提高热电转换材料的品质因数。

鉴于此，发明人寻找能显著降低材料热导率和显著提高品质因数而不会降低硅基热电转换材料的 Seebeck 系数或电导率的组分。结果发现在硅基材料中通过添加碳、锗或锡（IV 族元素）作为不产生载流子的添加元素能够显著降低热导率而不会改变载流子浓度。

还发现，在添加上述 IV 族元素时，热导率迅速下降，直到掺杂量为 5 原子%，并且在 10 原子% 时热导率或多或少达到饱和，因此对于降低热导率而言，掺杂量为 5 原子% 到 10 原子% 是理想的，而且该结构必须是使 IV 族元素淀积在富硅相的晶粒边界。

具体地，发现在锗用作 IV 族元素时，如果掺杂量足够小则没有载流子产生，用硅替换锗，导致类金刚石晶体结构，而且因为锗和硅的原子重量不同，声子散射较大，使热导率显著降低。

发明人制作了 p 型和 n 型半导体坯料，通过在含产生载流子的添加元素的硅基热电转换材料中掺入各种元素至 0.05-20 原子% 的量将载流子浓度调节为使得 Seebeck 系数较高（ 10^{19} - 10^{21} M/m³），之后检测了降低这些坯料的热导率的各种方法，结果发现通过使半导体为多孔的材料可以显著降低热导率而不会牺牲高 Seebeck 系数和低电导率，完善了本发明。

简言之，属于本发明的硅基热电转换材料的特征在于具有多晶的

晶体结构，且至少一种添加元素淀积在其中硅含量至少为结构的 80 原子%的晶粒上，和其晶粒边界处。下述方法之一可以获得这种多晶结构。

1. 淬火熔融材料。
- 5 2. 使材料粉末化，熔化烧结所述粉末。
3. 淬火熔融材料，并烧结由此获得的粉末。
4. 用需要的添加元素等涂覆硅粉末，或使这些添加元素粘附到粉末上，和烧结所得的粉末。
5. 交替形成和层叠硅层或含硅的层和含添加元素的层，然后热
- 10 处理所得产品。

进行了关于组分的研究以降低本发明的硅基热电转换材料的热导率，发现含有碳、锗和锡中的至少一种作为不产生载流子的添加元素的组分，尤其是含有锗的组分，是优选的，和通过使体半导体多孔可以从结构上降低热导率。

15 图 1 是通过 EPMA 拍摄的本发明热电转换材料($\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$)的晶体结构的照片，这里 A 显示锗添加元素的分凝，B 显示磷添加元素的分凝；

图 2 是通过 EPMA 拍摄的本发明热电转换材料($\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$)的晶体结构的照片，这里 A 显示锗添加元素的分凝，B 显示磷添加元素的分凝；

20 分凝；

图 3 是通过 EPMA 拍摄的本发明热电转换材料($\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$)的晶体结构的照片，这里 A 显示锗添加元素的分凝，B 显示磷添加元素的分凝；

图 4 是通过 EPMA 拍摄的对比材料($\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$)的晶体结构的照片，这里 A 显示锗添加元素的分凝，B 显示磷添加元素的分凝；

25 片，这里 A 显示锗添加元素的分凝，B 显示磷添加元素的分凝；

图 5 是说明本发明热电转换材料的晶体结构的示意图；

图 6 是说明本发明热电转换材料粉末的硅颗粒的状态的示意图，其中 A 显示表面上的添加元素，B 显示嵌入的添加元素；

图 7 是说明本发明热电转换材料的层叠图形的示意图；和



图 8 是说明本发明热电转换材料的另一个层叠图形的示意图。

实施本发明的最佳方式

现在描述上述富添加元素相形成在富硅相边界的结构，这是本发明热电转换材料的特征技术。首先通过电弧熔化制作 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 熔融体
5 (原子%)，在高纯硅 (10N) 中掺入各种掺杂量的锗 (4N)。在熔化后以 50 - 200K/s 的冷却速率淬火这些坯料以制作样品衬底。通过 EPMA 观察晶体结构。

更具体地，图 1A 是 $x=0.03$ 的情况，图 2A 是 $x=0.05$ 的情况，图 3A 是 $x=0.1$ 的情况。照片中黑的部分表示富硅相，它基本上全是硅，
10 尽管含有少量的添加元素，白的部分是富添加元素 (锗) 相，可以看出该结构中在富硅相的晶粒边界散布或丛生形成富锗相。

并且在上述 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 熔融体中添加了少量的磷，但在观察磷时，EPMA 照片如图 1B、2B 和 3B 所示，用白的部分表示掺杂的磷存在的
15 的地方，可以看出在该结构中磷在与图 1A 至 3A 中富锗相在富硅相的晶粒边界形成的相同位置处分凝。

同时，如图 4A 和 4B 所示，他们分别是上述 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 熔融体中 $x=0.15$ 时锗和磷的情况，总的结构是其中硅和锗为固溶态的合金相，显然它与本发明的热电转换材料的结构完全不同。

换句话说，如图 5 的示意图表示的本发明硅基热电转换材料的结
20 构，是一种其中形成有只含硅或几乎全是硅但含少量添加元素的富硅相和其中例如锗等添加元素在该富硅相的边界分凝的富添加元素相的结构。富硅相的尺寸随冷却速率而改变，约为 10 - 500 μm 。

研究了载流子浓度和添加元素为磷或硼而不是锗的晶粒边界沉积状态的关系，证实了由掺杂量得到的载流子浓度与测得的载流子浓
25 度非常好地一致。由于是富添加元素相形成在富硅相晶粒边界的结构，添加元素在晶粒边界处丛生，载流子产生的电导率很高，在晶粒中的富硅相中获得了高 Seebeck 系数，最重要地，热导率降低到小于 50W/m·K。

而且，证实了这种热电转换材料的热导率随载流子浓度的增加而

下降。这被认为是由于晶体中添加元素产生的杂质的局部声子散射造成晶格热导率降低。

坯料铸造

5 相信通过在铸造后控制冷却速率可以获得其中锗等的富添加元素相散布形成在富硅相晶粒边界的结构，该结构是硅基热电转换材料的特征，并且通过淬火使晶粒尺寸保持较小，非硅的适当添加元素在晶粒边界分凝，这导致在具有高的电导率的同时具有高的 Seebeck 系数。

10 对于本发明的硅基热电转换材料，通过冷却硅基熔融材料获得上述结构，且电弧熔化和高频熔化对于批量生产是理想的熔化方法。硅基熔融材料的冷却速率通过添加元素的类型和成分（以下讨论）、掺杂量等等以及所用的冷却方法、获得的材料的形式而适当确定，材料的形式例如为坯料、薄片、衬底或带状。

15 本发明可使用的冷却方法包括仅仅冷却坯料和边冷却边牵引，例如已知的获得单晶硅的 CZ 法或 FZ 法中所用的方法，且牵引和冷却在能够获得多晶硅的条件下进行。由于 CZ 或 FZ 法允许从一个被牵引的坯料棒获得很多所需厚度的衬底，它们是制作热电转换元件的硅基衬底的理想方法。通过 ZL 方法制作也可以。

20 也可以使用其他方法，例如通过在浅板中铸造和冷却硅基熔融材料制作薄片的方法，或者利用轧辊冷却方法例如已知的熔化淬火方法控制冷却速率来获得所需厚度的薄片。

例如当在浅板中铸造和冷却硅基熔融材料时，板为水冷型或与制冷剂接触，则至少 50K/s 的冷却速率是适当的，这将保持晶粒尺寸恰好为几百微米或更小，得到高的 Seebeck 系数。优选的冷却速率是
25 50K/s 到 500K/s，可以取得平均晶粒尺寸为 10 - 200 μ m。

烧结

通过烧结也可以制作硅基热电转换材料。通过在烧结过程中添加元素在原材料粉末颗粒的固溶体中分凝，形成其中锗或类似物的富添加元素相散布形成在富硅相的晶粒边界的结构。烧结的粉末本身具有

晶体结构也是有效的。

5 为将烧结粉末本身的晶体结构转换为本发明的晶体结构，要控制坯料铸造之后的冷却速率，通过淬火将晶粒尺寸保持较小，在晶粒边界发生硅以外的适当添加元素的分凝，这导致材料粉末具有高的电导率的同时具有高的 Seebeck 系数。而且，使用该粉末进行烧结使得在烧结过程中添加元素的分凝会更容易和有效地发生，获得具有高的 Seebeck 系数的烧结的硅基热电转换材料。

10 在本发明中，即使原材料在晶粒边界只有很少的硅以外的适当添加元素的上述分凝，如果该原材料被粉碎和烧结，在烧结过程中会发生期望的分凝并获得期待的结构，因此对硅基熔融材料的冷却速率没有特别的限制。

15 另一方面，在本发明中必须控制在坯料铸造之后的冷却速率，以便得到能使原材料具有高的 Seebeck 系数的粉末并将烧结粉末本身的晶体结构转换为图 5 的结构。可使用任何方法，例子有诸如熔化淬火的轧辊冷却方法和例如气体雾化的喷淋方法。使用轧辊冷却和喷淋方法时冷却速率特别快（约 500 - 1000K/s），可以获得 1 - 50 μ m 的精细晶粒，并可能降低热导率。

20 将坯料或薄片用已知的机械粉碎工艺处理，例如捣磨或球磨，可以制作粉末，或者通过喷涂细片冷却获得的条带或其它细条可被粉碎，且粉末的平均颗粒尺寸应当调节为 10 - 100 微米。利用喷淋方法，能获得 1 - 10 微米的小晶粒尺寸，也能获得颗粒直径为 3 - 50 微米的精细粉末，且烧结后几乎没有颗粒的生长，使得它是用于烧结的理想原材料粉末。

25 本发明可以使用任何烧结方法，只要它允许在约 1470 - 1630K 的温度加热，该温度接近硅的熔点。在压模后进行烧结的普通加热方法，或在压模过程中进行烧结的已知烧结方法，例如热压或放电等离子体烧结，只要适合也可以选择。根据选择的烧结方法适当选择优选的条件，使得烧结时间保持在 0.5 小时或更长，温度为 1470 - 1630K，在真空或惰性气体环境进行烧结。

涂覆

在熔化后以 50K/s 的速率冷却来制作样品衬底，然后衬底被粉碎成平均颗粒尺寸为 $30\mu\text{m}$ 的粉末，通过放电等离子体处理来制作涂覆有添加元素的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 粉末，在 1520 - 1630K 烧结该粉末。用 EPMA 观测所得样品的晶体结构，发现熔化和固化产生了如图 1-3 所示的相同结构，富硅相的尺寸较小，为 10 - $100\mu\text{m}$ 。

还证实了，通过将添加元素只部分粘附到硅或硅基粉末颗粒的表面然后烧结所得物品，能获得图 5 所示的富添加元素相散布形成在富硅相晶粒边界的结构。

10 通过任何已知生长方法、薄膜形成、键联或粘附方法，例如汽相淀积、溅射、CVD 或其它这种汽相生长方法、放电等离子体处理或使用含添加元素的气体的等离子体处理，能够将添加元素粘附或涂覆在硅粉末或含添加元素的硅基粉末的表面。

15 本发明使用的短语“用添加元素涂覆”包括从在硅颗粒表面形成完整的膜到只使添加元素颗粒粘附到硅颗粒表面的一切。换句话说，添加元素颗粒不需要完全覆盖硅颗粒表面，而是可以在烧结处理时仅仅粘附上。而且如下面所述，任何元素可以作为添加元素添加，因此可以想象有很多情形，包括其中可以选择任何方法的，和其中方法被所用的元素限制的。另外，当使用两种或更多的元素时，选择的方法
20 中的处理条件随所用元素的组合会发生很大变化，因此上述方法和条件必须根据期望的组分而适当地选择。

例如，图 6A 所示的例子是其中添加元素被约束在通过粉碎坯料或薄片而调节到特定颗粒尺寸的硅粉末或通过喷淋方法直接获得的硅粉末的颗粒表面的结构。可以通过任何方式完成键联，例如如下所述的生长或薄膜形成，且键联量可以适当地选择在烧结后获得期望的组分。对于硅颗粒可以进行相同的处理，其中硅粉末本身含有所需的添加元素。通过烧结其中所需的添加元素结合在颗粒表面的硅颗粒组成的硅粉末，能获得图 5 所示的富添加元素相散布形成在富硅相晶粒边界的结构。

图 6B 所示的例子是其中添加元素通过机械融合处理而嵌入在硅颗粒中使得硅颗粒成为富硅颗粒的结构, 通过烧结由其中所需的添加元素嵌入在颗粒表面中的富硅颗粒组成的富硅粉末能获得图 5 所示的富添加元素相散布形成在富硅相晶粒边界的结构。

5 层叠

本发明的热电转换材料可以使用单晶或多晶硅衬底, 玻璃或陶瓷基底, 树脂基底等等, 或树脂膜, 或其它任何能在例如另一个膜上形成热电转换元件的过程中使用的已知基底或膜。该结构的特征在于硅层或含有硅作为其主要成分的层和含有一种或多种添加元素作为其主要成分的层被层叠在这些基底或膜中的一个上。换句话说, 硅层或含硅层和含添加元素的层的叠层被形成在基底上。

例如如图 7 所示的结构例子是首先在具有 (111) 或 (100) 晶面的单晶硅衬底上形成所需厚度的锗和磷的薄膜层作为含添加元素的层, 然后形成所需厚度的只含硅的薄膜层作为含硅层, 交替地层叠上述锗和磷的薄膜层和硅的薄膜层。

如果在层叠后进行热处理 (例如在真空中在 873K 进行 1 小时), 如图 7B 所示, 在薄膜层之间会有扩散, 所得的叠层为其中扩散有硅的 $\text{Ge}+\text{P}+\Delta\text{Si}$ 薄膜层和其中扩散有锗和磷的 $\text{Si}+\Delta\text{P}+\Delta\text{Ge}$ 薄膜层交替层叠而成。当图 7A 的含硅层是 $\text{Si}+\text{P}$ 薄膜层时, 在热处理后该 $\text{Si}+\text{P}$ 层将变成 $\text{Si}+\Delta\text{Ge}+\text{P}$ 层。

而且如图 8 所示, 通过形成所需厚度的 $\text{Ge}+\text{P}+\text{Si}$ 薄膜层 (主要有锗和磷组成, 但也包含硅; 用作含添加元素的层), 然后形成所需厚度的 $\text{Si}+\text{Ge}$ 薄膜层 (用作含硅层), 然后交替层叠这些 $\text{Ge}+\text{P}+\text{Si}$ 薄膜层和 $\text{Si}+\text{Ge}$ 薄膜层, 可以形成图 7B 所示的热处理后的叠层状态。

由单晶硅衬底上的叠层形成的图 7B 或图 8 所示的叠层, 等价于图 5 所示的结构, 其中主要由硅组成的富硅相和其中添加元素在富硅相晶粒边界分凝的富添加元素相沿厚度方向 (即层叠方向) 形成, 当进行扩散热处理, 所得的结构类似于各种薄膜层的平面图。该叠层是具有等价于图 5 所示结构的热电转换材料, 其通过淬火含所需量的锗

和磷的硅基熔融材料而获得。

因此，对于上述硅层（或含硅层）和含添加元素的层的厚度，和它们的叠层厚度比，含硅层和含添加元素的层的组分和厚度必须根据目标的硅基热电转换材料的组分来选择，以便适当地散布，可以使用任何层叠方法，只要至少沿叠层方向能获得图 5 所示的结构。例子包括对每一叠层改变含硅层和含添加元素层的组分，和组合各种组分或使用其中叠层图案不只是象上述一样的各种图案。

可以适当设计其中膜如上所述在衬底上形成和层叠的热电转换材料，使得下述组分能在作为整体的叠层中实现，且沿叠层方向形成图 5 所示的结构，因此通过从该热电转换材料以合适的图案形成和层叠 p 型和 n 型半导体、电极膜等等，能够容易地获得热电转换元件，使得目标热电转换元件的温度梯度方向是上述的叠层方向。

通过任何已知的生长和薄膜形成方法，可以完成膜的形成和层叠，例如汽相淀积、溅射、CVD 和其它这种汽相生长方法、放电等离子体处理或使用含添加元素的等离子体处理。而且如下所述，可以添加任何元素作为添加元素，因此可以想象有各种情形，包括其中可以选择任何方法的，和其中方法被所用的元素限制的。另外，当使用两种或更多的元素时，选择的方法中的处理条件随所用元素的组合会发生很大变化，因此上述方法和条件必须根据期望的组分而适当地选择。至于热处理，可以使用任何温度条件、气氛和加热方法，只要这些条件导致各层之间所期望的扩散。

组分

本发明含在硅中的添加元素可以是被加入以获得更高 Seebeck 系数并且同时载流子浓度处于所需范围内的情况下降低热导率的任何元素，可以含有一种或几种 0.001-30 原子%的添加元素。

选择能产生载流子（如下所述）的元素作为添加元素以使硅为 p 型或 n 型半导体尤其有利。产生载流子和形成 p 型半导体的添加元素（称为添加元素 A_p ）和用于形成 n 型半导体的添加元素（称为添加元素 A_n ）的含量均为 0.001-10 原子%。

可以以每个族的任一组合选择添加元素 A_p 和添加元素 A_n , 只要所含的每个族的至少一种的总量为 0.002-20 原子%, 添加元素 A_p 和 A_n 的总含量超过对应的添加元素 A_n 或 A_p 的总含量, 并足够大以产生 p 型半导体或 n 型半导体。例如为获得 p 型半导体, 添加元素 A_p 的总含量应超过添加元素 A_n 的总含量并足够大以产生 p 型半导体。

不但在添加元素是一种不产生载流子的添加元素时, 而且即使对于产生载流子的元素, 如果需要掺杂量或掺杂总量(在使用两种或两种以上添加元素时)而产生分别的载流子的添加元素, 则除了第一种添加元素之外, 可以含有一种或几种产生载流子的添加元素, 其含量为 0.001-10 原子%, 优选为 0.001-5 原子%。

在考虑到热电转换材料的应用时, 重点应放在如下几种特征之一上, 例如 Seebeck 系数、电导率或依赖于随应用例如热源而变化的条件的热导率、材料的使用地方和使用方式、和需操作的电流或电压的大小, 但本发明的热电转换材料允许通过添加一些选定的添加元素来控制载流子的浓度。

产生载流子和产生 p 型半导体的添加元素 A_p 优选是从包括 A_{p1} 族(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl) 和过渡金属元素 M_1 (Y, Mo, Zr) 的组中选择的一种或几种。其中, 硼、镓和铝是特别优选的添加元素。

产生载流子和产生 n 型半导体的添加元素 A_n 优选是从包括 A_{n1} 族(N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te)、过渡金属元素 M_2 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au; 这里 Fe 含量占 10 原子% 或更少), 和稀土元素 RE(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu)。其中, 磷、砷、锑和 Bi 是特别优选的添加元素。

现在给出确定载流子浓度的例子。当包含一种或几种从上述 A_{p1} 族添加元素选择的元素, 含量为 0.001-0.5 原子%时, 获得载流子浓度为 10^{17} - 10^{20} (M/m^3) 的 p 型半导体, 且当包含的从上述 A_{p1} 族选择的元素的含量为 0.5-5.0 原子%时, 获得载流子浓度为 10^{19} - 10^{21} (M/m^3)

的 p 型半导体。

类似地当包含一种或几种从上述 An1 族添加元素选择的元素，含量为 0.001-0.5 原子%时，获得载流子浓度为 10^{17} - 10^{20} (M/m³)的 n 型半导体，且当包含的从上述 An1 族选择的元素的含量为 0.5-10 原子%
5 时，获得载流子浓度为 10^{19} - 10^{21} (M/m³)的 n 型半导体。

当包含的从上述 Ap1 或 An1 族添加元素选择的元素的含量为 0.5-5.0 原子%使得载流子浓度为 10^{19} - 10^{21} (M/m³)时，获得了高效的热电转换材料，且热电转换效率优异，但其热导率在室温时约为 50-150W/m·K，而且如果热导率能够降低，将进一步改善品质因数 ZT。

10 本发明通过添加至少一种 III 族元素和至少一种 V 族元素和控制载流子浓度在 10^{19} - 10^{21} (M/m³)范围内，可以降低热导率和增加声子散射，而不会改变载流子浓度。如果所含的 III 族元素的含量为 0.3-5 原子%，大于 V 族元素，将获得 p 型半导体，如果所含的 V 族元素的含量为 0.3-5 原子%，大于 III 族元素，将获得 n 型半导体。

15 发明人还研究了用 III 族元素和 V 族元素以外的其它元素是否能降低热导率，发现晶体结构被扰乱了，而没有改变硅中的载流子浓度，室温热导率能降低到低于 50W/m·K，且通过在硅中加入 III-V 族化合物半导体，进一步加入至少一种 III 族或 V 族元素和控制载流子浓度在 10^{19} - 10^{21} (M/m³)范围内，获得了高效的热电转换材料。

20 此外，作为研究向硅中加入各种其它添加元素的结果，发明人发现如果硅中所含的 IV 族元素锗、碳和锡的量在 0.1-5 原子%，一些硅原子被原子量不同的 IV 族元素替换，在晶格中会有更大的声子散射，半导体的室温热导率将被降到不高于 50W/m·K。

25 除上述 III 族元素和 V 族元素之外，还研究了其它元素，看看它们是否可以被类似地加入本发明热电转换材料的硅中，发现虽然没有特别的限制，只要能获得 p 型或 n 型半导体，但如果使用了原子半径差异太大的元素，则几乎全部将沉淀在晶粒边界相，因此优选使用其原子半径与硅较接近的元素。

当锗、碳和锡中的一种或几种被选作本发明热电转换材料的添加

元素时，优选的组分是使不产生载流子的这些添加元素的含量为 0.1-10 原子%，而产生载流子的一种或几种添加元素的含量为 0.001-20 原子%。

具体地，对于热电转换材料，如果锗、碳和锡中的一种或几种的含量小于 0.1 原子%，热导率将过高，因此不能获得高的品质因数，但如果超过 10 原子%，则热导率将会降低一些，同时 IV 族元素也会扩散到颗粒的富硅相中，产生固溶体，因此硅的高 Seebeck 系数将降低，品质因数会更低。因此，硅以外的 IV 元素的含量应在 0.1-10 原子% 范围内，优选为 5-10 原子%。

10 添加 III-V 族化合物半导体或 II-VI 族化合物半导体的目的是降低热导率而不改变材料的载流子浓度，在低于 1 原子% 时不会获得期望的效果，但添加的量大于 10 原子% 时会导致热导率几乎没有降低，因此优选的量为 1-10 原子%。

孔隙率

15 本发明采用以下工艺制作具有受控孔隙率的 p 型 Si-Ge 半导体。首先，添加一种或几种过渡金属元素、II 族元素和 III 族元素并熔化使得载流子浓度为 10^{19} - 10^{21} (M/m^3)，所得的坯料被粗磨，在辗轮滚轧机中研磨和在喷射碾磨机中研磨。之后，在各种模制温度和压力条件下使粉末被热压或放电等离子体烧结处理。测量具有受控孔隙率的 p 型

20 半导体热电转换材料的热电转换特性。

对于掺杂 0.3 原子% 硼的 $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ p 型半导体，直到孔隙率为 40%，孔隙没有使 Seebeck 系数或电阻有大的改变，但从 5% 的孔隙率开始，热导率随孔隙率的增大而显著下降，发现在 40% 的孔隙率时热导率降低到电弧熔化坯料的约 30%。

25 对于 p 型半导体，孔隙率小于 5% 时，热导率基本与坯料相同，在孔隙率大于 40% 时，Seebeck 系数降低且电阻增加，结果是品质因数下降。这里孔隙率 (X%) 用来自热压物体的相对密度 (Y%) 的公式 $(100 - Y) (\%)$ 来定义，其中坯料的密度是 100%。

同时采用以下工艺制作具有受控孔隙率的 n 型硅基材料。首先，

添加一种或几种稀土元素、V族元素和VI族元素并熔化使得载流子浓度为 10^{19} - 10^{21} (M/m³), 所得的坯料被粗磨, 在辗轮滚轧机中研磨和在喷射碾机中研磨。之后, 在各种模制温度和压力条件下使粉末被热压或放电等离子体烧结处理。测量具有受控孔隙率的n型半导体热电转换材料的热电转换特性。

对于掺杂0.4原子%磷的Si_{0.95}Ge_{0.05}n型半导体, 恰同p型半导体一样, 直到孔隙率为40%, 孔隙没有使Seebeck系数或电阻有大的改变, 但从5%的孔隙率开始, 热导率随孔隙率的增大而显著下降, 还发现在40%的孔隙率时热导率降低到电弧熔化坯料的约30%。

对于n型半导体, 孔隙率小于5%时, 热导率基本与坯料的相同, 在孔隙率大于40%时, Seebeck系数降低且电阻增加, 结果是品质因数下降。

本发明的热压处理条件优选为1423-1573K的温度和25-150MPa的压力。如果温度低于1423K, 烧结体的孔隙率将超过40%, 但如果温度高于1573K, 材料将会部分熔化。应适当地选择压力以获得特定的孔隙率。

本发明的放电等离子体烧结条件优选为1503-1573K的温度和25-150MPa的压力。如果温度低于1503K, 烧结体的孔隙率将超过40%, 但如果温度高于1573K, 材料将会部分熔化。

例子

例1

高纯硅(10N)和添加元素(产生载流子的添加元素标为Ap和An, 而不产生载流子的添加元素标为Bnc; 也适用于以后例子中的所有添加元素)如表1所示化合, 然后在氢气环境中电弧熔化以制作p型和n型硅热电转换半导体。电弧熔化的温度约为1900K, 通过水冷铜座以50-100K/s的速率冷却熔融材料。所得材料的平均晶粒尺寸为约50-100微米。

所得的按钮形坯料被切成5×5×15mm, 10×10×2mm, 和10(外径)×2mm大小的块, 测量每块的Seebeck系数、霍耳系数(包括载

流子浓度和电导率)和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 2。

在升温过程中高温端和低温端之间的温度差设为约 6K, 用数字万用表测量样品的热电动势。该值除以温度差得到 Seebeck 系数。用 AC 法测量霍耳系数, 通过四探针法同时测量电阻和载流子浓度。用激光闪光法测量热导率。

例 2

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 高纯硅 (10N) 和添加元素如表 3 所示化合, 之后所得物放入石墨坩埚并在真空 (10^{-4} 托) 中高频熔化炉中熔化。熔融温度约 1900K, 铸造温度约 1800K, 熔融体铸入厚度约 10mm 的铸模中。熔融材料的冷却速率是 10 - 50K/s, 材料的平均晶粒尺寸约为 100 - 500 微米。

所得的坯料被切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小的块, 用与例 1 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 4。

例 3

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 高纯硅 (10N) 和添加元素如表 5 所示化合, 之后所得物放入石墨坩埚并在真空 (10^{-4} 托) 中高频熔化炉中熔化, 已证实元件在约 1800K 均匀地熔化。

之后上述石墨坩埚的上部降低到 1700K, 硅籽晶与熔融体的上部接触, 缓慢地拉出熔融体。坩埚的内径是 100mm, 拉的速度为 0.3-1mm/s, 拉出的晶体每 5 秒振动 1 次以使它们为多晶。所得材料的平均晶粒尺寸为约 1 - 10 微米。

所得的坯料被切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小的块, 用与例 1 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 4。

表 1

5

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	熔化 温度 (K)	冷却 速率 (K/sec)	晶粒 尺寸 (微米)
1			B	0.3	1900	50	100
2			Al	1	1900	50	100
3	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
4	Ge	3	B	0.3	1900	100	50
5	Ge	3	Ga	1	1900	50	100
6			P	1	1900	50	100
7			As	1	1900	50	100
8	Ge	3	P	1	1900	50	100
9	Ge	3	P	1	1900	100	50
10	Ge	3	Sb	3	1900	50	100

01.02.22

表 2

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
1	0.267	1.15	37	0.18
2	0.231	1.24	45	0.11
3	0.272	1.18	12	0.57
4	0.286	1.25	9	0.80
5	0.291	1.37	10	0.68
6	-0.301	1.24	42	0.19
7	-0.318	1.31	48	0.18
8	-0.305	1.28	12	0.67
9	-0.314	1.33	9	0.91
10	-0.332	1.42	10	0.85

表 3

5

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	熔化 温度 (K)	冷却 速率 (K/sec)	晶粒 尺寸 (微米)
11			B	0.3	1900	30	250
12			Al	1	1900	30	250
13	Ge	3	B	0.3	1900	50	100
14	Ge	3	B	0.3	1900	30	250
15	Ge	3	B	0.3	1900	10	500
16	Ge	3	Ga	1	1900	30	250
17			P	1	1900	30	250
18			As	1	1900	30	250
19	Ge	3	P	1	1900	50	100
20	Ge	3	P	1	1900	30	250
21	Ge	3	P	1	1900	10	500
22	Ge	3	Sb	3	1900	30	250

表 4

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
11	0.272	1.08	42	0.18
12	0.234	1.18	48	0.11
13	0.278	1.16	14	0.52
14	0.280	1.12	13	0.59
15	0.282	1.09	12	0.67
16	0.294	1.33	12	0.60
17	-0.309	1.20	48	0.18
18	-0.321	1.29	52	0.17
19	-0.306	1.25	14	0.59
20	-0.309	1.21	13	0.67
21	-0.312	1.19	12	0.75
22	-0.337	1.40	12	0.74

表 5

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	提拉温度 (K)	提拉速率 (mm/sec)	晶粒 尺寸 (微米)
31			B	0.3	1900	0.3	3
32			Al	1	1900	0.3	3
33	Ge	3	B	0.3	1900	1	1
34	Ge	3	B	0.3	1900	0.3	3
35	Ge	3	B	0.3	1900	0.1	9
36	Ge	3	Ga	1	1900	0.3	3
37			P	1	1900	0.3	3
38			As	1	1900	0.3	3
39	Ge	3	P	1	1900	1	1
40	Ge	3	P	1	1900	0.3	3
41	Ge	3	P	1	1900	0.1	9
42	Ge	3	Sb	3	1900	0.3	3

表 6

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
31	0.275	1.05	45	0.18
32	0.237	1.14	51	0.11
33	0.280	1.19	17	0.43
34	0.283	1.13	15	0.52
35	0.285	1.10	14	0.58
36	0.298	1.30	14	0.54
37	-0.311	1.17	51	0.18
38	-0.324	1.26	54	0.17
39	-0.309	1.22	16	0.54
40	-0.311	1.20	14	0.63
41	-0.315	1.18	13	0.71
42	-0.339	1.38	13	0.70

例 4

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 高纯硅 (10N) 和添加元素如表 7 所示化合, 之后所得物放入石墨坩埚并在真空中在高频熔化炉中熔化。熔化后将材料铸入厚度约 10mm 的铸模中, 并研磨坯料, 然后在捣磨机和球磨机中粉碎到平均晶粒尺寸为 1-50 微米。球磨是湿型的, 使用二甲苯溶剂。

粉碎的原材料粉末在氢气中在 1325K 和 100MPa 下热压 1 小时以获得烧结体。所得的烧结体被切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 $10(\text{外径}) \times 2\text{mm}$ 大小的块, 测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2 T / \rho K$) 示于表 8。

例 5

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 高纯硅 (10N) 和添加元素如表 9 所示化合, 之后所得物放入石墨坩埚并在真空中在高频熔化炉中熔化。熔化后将材料铸入厚度约 10mm 的铸模中以获得片状坯料。然后粉碎坯料并在捣磨机和喷射碾磨机中精细粉碎到平均晶粒尺寸为 1-30 微米。在喷射碾磨机中使用 N_2 气, 气压为 0.7MPa。

精细粉碎后的原材料在 200MPa 的气压下压模成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 $10(\text{外径}) \times 2\text{mm}$ 大小的块, 并将所得物在 1325K 在真空中烧结 5 小时。用与例 4 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2 T / \rho K$) 示于表 10。

例 6

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 高纯硅 (10N) 和添加元素如表 11 所示化合, 之后所得物放入石墨坩埚并在真空中在高频熔化炉中熔化。熔融体通过一个内径为 3mm 的喷嘴释放, 熔融体通过以 3MPa 吹在其上的氢气淬火以获得平均直径 30-100 微米的球形雾化粉末颗粒。该雾化粉末的冷却速率是 500-1000K/s, 平均晶粒尺寸为 1-30 微米。

所得的雾化粉末在氩气环境中通过放电等离子体烧结。烧结条件是 1325K 下 3 分钟。烧结的样品切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小的块, 用与例 4 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数、霍尔系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 5 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 12。

表 7

5

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	粉碎时间 (小时)	粉末颗粒 尺寸 (微米)	烧结 温度 (K)	烧结时间 (小时)
1			B	0.3	20	10	1325	1
2			Al	1	20	10	1325	1
3	Ge	3	B	0.3	10	30	1325	1
4	Ge	3	B	0.3	20	10	1325	1
5	Ge	3	B	0.3	50	3	1325	1
6	Ge	3	Ga	1	20	10	1325	1
7			P	1	20	10	1325	1
8			As	1	20	10	1325	1
9	Ge	3	P	1	10	30	1325	1
10	Ge	3	P	1	20	10	1325	1
11	Ge	3	P	1	50	3	1325	1
12	Ge	3	Sb	3	20	10	1325	1

表 8

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
1	0.267	1.27	29	0.21
2	0.231	1.31	31	0.14
3	0.272	1.28	11	0.58
4	0.286	1.30	9	0.72
5	0.283	1.33	7	0.95
6	0.291	1.41	9	0.73
7	-0.301	1.29	30	0.26
8	-0.318	1.34	32	0.26
9	-0.305	1.30	10	0.79
10	-0.309	1.34	9	0.87
11	-0.314	1.37	8	0.99
12	-0.332	1.45	9	0.93

表 9

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	原材料 供应速率 (g/sec)	粉末颗粒 尺寸 (微米)	烧结温度 (K)	烧结时间 (小时)
21			B	0.3	0.5	5	1300	5
22			Al	1	0.5	5	1300	5
23	Ge	3	B	0.3	1	10	1300	5
24	Ge	3	B	0.3	0.5	5	1300	5
25	Ge	3	B	0.3	0.25	3	1300	5
26	Ge	3	Ga	1	0.5	5	1300	5
27			P	1	0.5	5	1300	5
28			As	1	0.5	5	1300	5
29	Ge	3	P	1	1	10	1300	5
30	Ge	3	P	1	0.5	5	1300	5
31	Ge	3	P	1	0.25	3	1300	5
32	Ge	3	Sb	3	0.5	5	1300	5

表 10

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
21	0.269	1.36	25	0.23
22	0.235	1.41	29	0.15
23	0.274	1.39	10	0.59
24	0.277	1.42	8	0.74
25	0.281	1.46	6	0.99
26	0.294	1.53	7	0.89
27	-0.303	1.35	27	0.28
28	-0.320	1.41	29	0.28
29	-0.309	1.42	9	0.82
30	-0.311	1.49	7	1.02
31	-0.314	1.55	6	1.17
32	-0.336	1.60	97	1.11

表 11

No.	添加 元素 Bnc	掺杂量 (原子%)	添加 元素 Ap,An	掺杂量 (原子%)	喷淋 压力 (MPa)	粉末颗粒 尺寸 (微米)	烧结温度 (K)	烧结时间 (秒)
41			B	0.3	5	50	1325	180
42			Al	1	5	50	1325	180
43	Ge	3	B	0.3	3	75	1325	180
44	Ge	3	B	0.3	5	50	1325	180
45	Ge	3	B	0.3	8	30	1325	180
46	Ge	3	Ga	1	5	50	1325	180
47			P	1	5	50	1325	180
48			As	1	5	50	1325	180
49	Ge	3	P	1	3	75	1325	180
50	Ge	3	P	1	5	50	1325	180
51	Ge	3	P	1	8	30	1325	180
52	Ge	3	Sb	3	5	50	1325	180

表 12

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
41	0.271	1.40	21	0.27
42	0.238	1.44	24	0.18
43	0.277	1.42	9	0.66
44	0.279	1.46	7	0.84
45	0.283	1.49	6	0.99
46	0.298	1.58	7	0.88
47	-0.306	1.39	23	0.32
48	-0.323	1.46	27	0.29
49	-0.311	1.47	9	0.80
50	-0.314	1.53	7	1.01
51	-0.317	1.58	6	1.17
52	-0.339	1.63	7	1.11

例 7

为制作硅热电半导体的母体颗粒，将高纯硅或 $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ 放入石墨坩埚并在高频熔化炉中真空熔化。熔化后，材料铸入厚度为 10mm 的铸模中，研磨坯料并在捣磨机和球磨机中粉碎成平均晶粒尺寸为 10 - 50 微米。球磨是湿型的，使用二甲苯溶剂。研磨的粉末（母体颗粒）放入 10^{-3} 托的真空室，颗粒表面用表 13 所示的产生载流子的添加元素涂覆（膜厚 10 - 100 纳米）。

所得的粉末在 1325K 和 100MPa 在氢气中热压 1 小时以获得烧结体。烧结体切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$ ， $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ ，和 10 （外径） $\times 2\text{mm}$ 大小的块，测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数（包括载流子浓度和电导率）和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数（ $ZT = S^2T/\rho\kappa$ ）示于表 14。

例 8

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体的母体颗粒，将高纯硅或 $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ 放入石墨坩埚并在高频熔化炉中真空熔化。熔化后，材料铸入厚度为 10mm 的铸模中以获得片状坯料。坯料然后粉碎，并在捣磨机和喷射碾磨机中精细粉碎成平均晶粒尺寸为 1 - 10 微米。在喷射碾磨机中使用 N_2 气，气压为 0.7MPa。

所得的粉末（母体颗粒）放入真空室中并用 SiH_4 气或 GeH_4 气处理，用产生载流子的添加元素例如硼、铝、镓、磷、砷和锑以表 15 所示的膜厚涂覆粉末。

涂覆的原材料粉末在 200MPa 气压下压模成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$ ， $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ ，和 10 （外径） $\times 2\text{mm}$ 大小的块，所得产品在 1325K 在真空中烧结 5 小时。用与例 1 相同的方法测量所得的每个烧结体的 Seebeck 系数、霍耳系数（包括载流子浓度和电导率）和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数（ $ZT = S^2T/\rho\kappa$ ）示于表 16。

例 9

为制作硅热电半导体的母体颗粒，将高纯硅（10N）放入石墨坩埚并在高频熔化炉中真空熔化。熔化体铸入厚度为 10mm 的铸模中以

获得片状坯料。研磨坯料并在捣磨机和球磨机中精细粉碎成平均晶粒尺寸为 10-50 微米。球磨是湿型的，使用二甲苯溶剂。

如表 17 所示化合在硅周围形成涂层的用于制作子颗粒的添加元素，之后材料放入石墨坩埚并在高频熔化炉中真空熔化。熔融体通过
5 内径 3mm 的喷嘴释放，通过以 3Mpa 吹在其上的氢气淬火熔融体，得到的平均直径为 30-100 微米。通过机械融合用子颗粒涂覆所得的母体颗粒使得子颗粒具有特定的重量比。

在氢气气氛中通过放电等离子体烧结涂覆后的原材料。烧结条件是 1325K 下 180 秒。样品烧结体切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$ ， $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ ，
10 和 10 （外径） $\times 2\text{mm}$ 大小的块，用与例 1 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数、霍耳系数（包括载流子浓度和电导率）和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数（ $ZT = S^2T/\rho\kappa$ ）示于表 18。

表 13

No.	母体颗粒 的组分	母体颗粒 的直径 (微米)	添加元素	涂覆的 膜厚 (纳米)	烧结温度 (K)	烧结时间 (小时)
1	Si	10	B	10	1325	1
2	Si	30	B	30	1325	1
3	Si	30	Al	50	1325	1
4	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	B	10	1325	1
5	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	B	30	1325	1
6	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	Ga	50	1325	1
7	Si	10	P	30	1325	1
8	Si	30	P	60	1325	1
9	Si	30	As	90	1325	1
10	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	P	30	1325	1
11	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	P	60	1325	1
12	Si _{0.97} Ge _{0.03}	30	Sb	90	1325	1

表 14

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
1	0.267	1.31	29	0.21
2	0.259	1.28	31	0.19
3	0.234	1.41	35	0.12
4	0.271	1.35	9	0.66
5	0.269	1.33	11	0.54
6	0.289	1.42	10	0.65
7	-0.301	1.30	30	0.26
8	-0.299	1.28	32	0.24
9	-0.293	1.32	37	0.19
10	-0.309	1.34	9	0.87
11	-0.306	1.30	10	0.79
12	-0.329	1.48	10	0.80

表 15

No.	母体颗粒 的组分	母体颗粒 的直径 (微米)	添加元素	涂覆的膜厚 (纳米)	烧结温度 (K)	烧结时间 (小时)
21	Si	3	B	3	1325	5
22	Si	10	B	10	1325	5
23	Si	10	Al	15	1325	5
24	Si _{0.97} Ge _{0.03}	3	B	3	1325	5
25	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	B	10	1325	5
26	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	Ga	15	1325	5
27	Si	3	P	10	1325	5
28	Si	10	P	20	1325	5
29	Si	10	As	30	1325	5
30	Si _{0.97} Ge _{0.03}	3	P	10	1325	5
31	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	P	20	1325	5
32	Si _{0.97} Ge _{0.03}	10	Sb	30	1325	5

表 16

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
21	0.271	1.39	24	0.24
22	0.262	1.31	29	0.20
23	0.237	1.46	31	0.14
24	0.273	1.40	8	0.73
25	0.271	1.37	10	0.59
26	0.291	1.46	10	0.64
27	-0.303	1.35	26	0.29
28	-0.301	1.32	29	0.26
29	-0.295	1.37	32	0.22
30	-0.311	1.39	8	0.96
31	-0.309	1.36	9	0.86
32	-0.331	1.52	9	0.88

表 17

5

No.	母体颗粒 的组分	母体颗粒 的直径 (微米)	子颗粒的 组分	子颗粒的 直径 (微米)	烧结温度 (K)	烧结时间 (秒)
41	Si	10	B	1	1325	180
42	Si	30	B	3	1325	180
43	Si	30	Al	3	1325	180
44	Si	10	Ge _{0.9} B _{0.1}	1	1325	180
45	Si	30	Ge _{0.9} B _{0.1}	3	1325	180
46	Si	30	Ge _{0.9} Ga _{0.1}	3	1325	180
47	Si	10	P	1	1325	180
48	Si	30	P	3	1325	180
49	Si	30	As	3	1325	180
50	Si	10	Ge _{0.8} P _{0.2}	1	1325	180
51	Si	30	Ge _{0.8} P _{0.2}	3	1325	180
52	Si	30	Ge _{0.8} Sb _{0.2}	3	1325	180

表 18

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
41	0.273	1.40	28	0.21
42	0.265	1.33	31	0.19
43	0.240	1.49	33	0.13
44	0.275	1.42	9	0.65
45	0.274	1.39	10	0.59
46	0.294	1.48	10	0.64
47	-0.304	1.37	28	0.27
48	-0.302	1.35	30	0.25
49	-0.297	1.39	33	0.21
50	-0.314	1.41	9	0.85
51	-0.312	1.39	10	0.77
52	-0.333	1.54	10	0.79

例 10

将硅(111)晶片放入 10^{-6} 托的真空室, 通过电子束加热形成表 19 所示的添加元素, 其为以表 19 所示的厚度交替形成的层 A 和层 B 的 50 个叠层。

- 5 如此获得的硅晶片样品被切成 $5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10\text{mm}$, 和 10mm (外径) 大小的块, 测量硅晶片的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 20。

- 10 在升温过程中高温端和低温端的温度差设为约 6K , 用数字万用表测量样品的热电动势。该值除以温度差得到 Seebeck 系数。用 AC 法测量霍耳系数, 通过四探针法同时测量电阻和载流子浓度。用激光闪光法测量热导率。

例 11

- 15 将硅(111)晶片放入 10^{-2} 托的真空室, 通过溅射形成表 21 所示的添加元素, 其为以表 21 所示的厚度交替形成的层 A 和层 B 的 50 个叠层。

- 20 如此获得的硅晶片样品被切成 $5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10\text{mm}$, 和 10mm (外径) 大小的块, 测量硅晶片的 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率。在 1100K 的测量值和品质因数 ($ZT = S^2T/\rho\kappa$) 示于表 22。

表 19

No.	层 A 的组分	层 A 的厚度 (纳米)	层 B 的组分	层 B 的厚度 (纳米)	周期 (次数)	加热温度 (K)	加热时间 (小时)
1	Si	20	B	1	50	873	1
2	Si	50	B	3	50	873	1
3	Si	50	Al	3	50	873	1
4	Si	20	Ge _{0.9} B _{0.1}	1	50	873	1
5	Si	50	Ge _{0.9} B _{0.1}	3	50	873	1
6	Si	50	Ge _{0.8} Ga _{0.2}	3	50	873	1
7	Si	20	P	2	50	873	1
8	Si	50	P	5	50	873	1
9	Si	50	As	5	50	873	1
10	Si	20	Ge _{0.8} P _{0.2}	2	50	873	1
11	Si	50	Ge _{0.8} P _{0.2}	5	50	873	1
12	Si	50	Ge _{0.8} Sb _{0.2}	5	50	873	1

表 20

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
1	0.273	1.51	21	0.26
2	0.264	1.47	24	0.22
3	0.241	1.75	29	0.13
4	0.278	1.59	7	0.76
5	0.276	1.49	8	0.70
6	0.295	1.82	8	0.66
7	-0.309	1.62	19	0.34
8	-0.306	1.53	21	0.32
9	-0.300	1.64	28	0.22
10	-0.316	1.57	7	1.00
11	-0.312	1.53	8	0.87
12	-0.334	1.67	8	0.92

表 21

No.	层 A 的组分	层 A 的 厚度 (纳米)	层 B 的组分	层 B 的 厚度 (纳米)	周期 (次数)	加热 温度 (K)	加热 时间 (小时)
21	Si	20	B	1	50	873	1
22	Si	50	B	3	50	873	1
23	Si	50	Al	3	50	873	1
24	Si _{0.9} Ge _{0.1}	20	B	1	50	873	1
25	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	B	3	50	873	1
26	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	Ga	3	50	873	1
27	Si	20	P	2	50	873	1
28	Si	50	P	5	50	873	1
29	Si	50	As	5	50	873	1
30	Si _{0.9} Ge _{0.1}	20	P	2	50	873	1
31	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	P	5	50	873	1
32	Si _{0.9} Ge _{0.1}	50	Sb	5	50	873	1

表 22

5

No.	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 $\times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot m$)	热导率 (W/m·K)	品质因数 (ZT)
21	0.269	1.41	23	0.25
22	0.261	1.37	25	0.22
23	0.237	1.64	30	0.13
24	0.272	1.49	8	0.68
25	0.270	1.40	9	0.64
26	0.290	1.72	9	0.60
27	-0.301	1.52	21	0.31
28	-0.299	1.43	23	0.30
29	-0.294	1.54	29	0.21
30	-0.311	1.47	8	0.90
31	-0.306	1.43	9	0.80
32	-0.328	1.57	9	0.84

例 12

为制作 p 型硅热电半导体, 如表 23 所示化合高纯硅 (10N)、一 IV 族元素 (锗、碳或锡、不产生载流子的添加元素 Bnc) 和一 III 族元素 (产生载流子的添加元素 Ap 或 An), 之后在氢气气氛中电弧熔
5 化材料。所得的按钮形坯料被切成 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小的块, 测量每块的 Seebeck 系数 (S)、霍耳系数 (包括载流子浓度 (n) 和电导率 (ρ)) 和热导率 (κ)。

高温端和低温端的温度差设为约 6K, 用数字万用表测量 p 型半导体的热电动势, 其中高温端和低温端之间的平均温度是 200°C
10 (473K), 该值除以温度差 (6K) 得到 Seebeck 系数。通过在 473K 施加 0.4T 的 AC 磁场测量霍耳系数, 通过四探针法同时测量电阻和载流子浓度。在 473K 用激光闪光法测量热导率。

表 23 和 24 表示所得的测量值和品质因数 ($Z = S^2/\rho\kappa$)。也示出了 Si-Ge 合金 (含 30 原子%的锗) 的测量值和不掺杂锗的硅的测量
15 值作为比较例。

例 13

为制作 n 型硅热电半导体, 如表 24 所示化合高纯硅 (10N)、一 IV 族元素 (锗、碳或锡、不产生载流子的添加元素 Bnc) 和一 V 族元素 (产生载流子的添加元素 Ap 或 An), 之后在氢气气氛中电弧熔
20 化材料。所得的按钮形坯料被切成 $5 \times 5 \times 5\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小的块。

以与例 1 相同的方法测量每块的 Seebeck 系数 (S)、霍耳系数 (包括载流子浓度 (n) 和电导率 (ρ)) 和热导率 (κ)。表 25 和 26 表示所得的测量值和品质因数 ($Z = S^2/\rho\kappa$)。也示出了 Si-Ge 合金 (含
25 30 原子%的锗) 的测量值和其中不含锗的硅的测量值作为比较材料。

例 14

为制作 p 型和 n 型硅热电半导体, 如表 25 所示化合高纯硅 (10N)、一 IV 族元素 (锗、碳或锡、不产生载流子的添加元素 Bnc1) 和一 III-V 族化合物半导体 (GaP、GaAs) 或一 II-VI 族化合物半导

体 (ZnS) (化合物半导体是不产生载流子的添加元素 Bnc2) 和 II 族元素和 III 族元素或产生载流子的 V 族和 VI 族元素, 之后在 40kPa 的氢气气氛中高频熔化材料。

5 所得的坯料被切成 $5 \times 5 \times 5\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 $10 \times 5 \times 2\text{mm}$ 大小的块。测量每块的 Seebeck 系数 (S)、霍耳系数 (包括载流子浓度 (n) 和电导率 (ρ)) 和热导率 (K)。表 27 和 28 表示所得的测量值和品质因数 ($Z = S^2/\rho\kappa$)。也示出了其中没有加入 III - V 族化合物半导体或 II - VI 族化合物半导体的 Si-Ge 合金 (含 6.5 原子% 的锗) 的测量值作为比较材料。

表 23

	No.	基体	添加元素 Bnc		添加元素 Ap, An		载流子浓度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$
			元素名	掺杂量 (原子%)	元素名	掺杂量 (原子%)	
例子	1	Si	Ge	5	B	0.3	$1.82 \times 10^{+20}$
	2	Si	Ge	6.5	B	0.3	$1.78 \times 10^{+20}$
	3	Si	Ge	8	Al	0.3	$1.65 \times 10^{+20}$
	4	Si	Ge	10	B	0.3	$1.68 \times 10^{+20}$
	5	Si	Ge	10	B+Al	0.3+0.5	$4.71 \times 10^{+20}$
	6	Si	C	6.5	B	0.3	$1.72 \times 10^{+20}$
	7	Si	C	8	Al	0.3	$1.77 \times 10^{+20}$
	8	Si	Sn	6.5	B	0.3	$1.62 \times 10^{+20}$
比较例	9	Si	Ge	3	B	0.3	$1.90 \times 10^{+20}$
	10	Si	Ge	12	B	0.3	$1.65 \times 10^{+20}$
	11	Si	Ge	20	B	0.3	$1.54 \times 10^{+20}$
	12	Si	Ge	30	B	0.3	$1.59 \times 10^{+20}$
	13	Si	-	-	B	0.3	$2.00 \times 10^{+20}$

表 24

	No.	热电特性			
		Seebeck 系数 S(mV/K)	电阻 $\rho(\Omega\cdot m)$	热导率 $\kappa(W/m\cdot K)$	品质因数 (/K)
例子	1	0.30	7.70×10^{-6}	8.2	1.4×10^{-3}
	2	0.32	7.90×10^{-6}	7.6	1.7×10^{-3}
	3	0.34	8.10×10^{-6}	7.2	2.0×10^{-3}
	4	0.33	8.30×10^{-6}	6.8	1.9×10^{-3}
	5	0.20	4.20×10^{-6}	5.3	1.8×10^{-3}
	6	0.27	6.90×10^{-6}	10.0	1.1×10^{-3}
	7	0.26	7.40×10^{-6}	8.5	1.1×10^{-3}
	8	0.29	8.20×10^{-6}	10.9	9.4×10^{-4}
比较例	9	0.29	7.60×10^{-6}	14.0	7.9×10^{-4}
	10	0.26	9.40×10^{-6}	6.8	1.0×10^{-3}
	11	0.24	9.90×10^{-6}	6.6	8.8×10^{-4}
	12	0.22	8.70×10^{-6}	6.3	8.8×10^{-4}
	13	0.33	7.30×10^{-6}	65.0	2.3×10^{-4}

表 25

	No.	基体	添加元素 Bnc		添加元素 Ap,An		载流子浓度 $n(\text{M}/\text{m}^3)$
			元素名	掺杂量 (原子%)	元素名	掺杂量 (原子%)	
例子	21	Si	Ge	5	P	1.0	$1.92 \times 10^{+20}$
	22	Si	Ge	6.5	P	1.0	$1.84 \times 10^{+20}$
	23	Si	Ge	8	As	1.0	$1.69 \times 10^{+20}$
	24	Si	Ge	10	P	1.0	$1.73 \times 10^{+20}$
	25	Si	Ge	10	P+Sb	3.0+5.0	$4.01 \times 10^{+20}$
	26	Si	C	6.5	P	1.0	$1.85 \times 10^{+20}$
	27	Si	C	8	Bi	1.0	$1.76 \times 10^{+20}$
	28	Si	Sn	6.5	P	1.0	$1.82 \times 10^{+20}$
比较例	29	Si	Ge	3	P	1.0	$1.98 \times 10^{+20}$
	30	Si	Ge	12	P	1.0	$1.67 \times 10^{+20}$
	31	Si	Ge	20	P	1.0	$1.61 \times 10^{+20}$
	32	Si	Ge	30	P	1.0	$1.62 \times 10^{+20}$
	33	Si	-	-	P	1.0	$2.08 \times 10^{+20}$

表 26

	No.	热电特性			
		Seebeck 系数 $S(\text{mV/K})$	电阻 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	热导率 $\kappa(\text{W/m} \cdot \text{K})$	品质因数 (/K)
例子	21	-0.31	7.90×10^{-6}	9.3	1.3×10^{-4}
	22	-0.34	8.20×10^{-6}	8.2	1.7×10^{-3}
	23	-0.37	8.40×10^{-6}	7.5	2.2×10^{-3}
	24	-0.35	8.60×10^{-6}	7.0	2.0×10^{-3}
	25	-0.24	3.90×10^{-6}	6.3	2.3×10^{-3}
	26	-0.29	7.20×10^{-6}	10.6	1.1×10^{-3}
	27	-0.30	7.70×10^{-6}	8.8	1.3×10^{-3}
	28	-0.31	8.20×10^{-6}	11.2	1.0×10^{-3}
比较例	29	-0.31	7.90×10^{-6}	13.2	9.2×10^{-4}
	30	-0.27	1.02×10^{-5}	6.9	1.0×10^{-3}
	31	-0.25	1.04×10^{-5}	6.7	9.0×10^{-4}
	32	-0.24	9.00×10^{-6}	6.5	9.8×10^{-4}
	33	-0.35	7.80×10^{-6}	58.0	2.7×10^{-4}

表 27

	No.	基体	添加元素 Bnc1		添加元素 Bnc2		添加元素 Ap,An		载流子浓度 $n(\text{M}/\text{m}^3) \times 10^{20}$
			元素名	掺杂量 (原子%)	元素名	掺杂量 (原子%)	元素名	掺杂量 (原子%)	
例子	41	Si	Ge	6.5	GaP	3.0	B	0.6	1.87
	42	Si	Ge	6.5	GaP	3.0	P	1.0	2.01
	43	Si	Ge	6.5	GaP	5.0	B	0.6	1.84
	44	Si	Ge	6.5	GaP	5.0	P	1.0	2.03
	45	Si	Ge	6.5	GaAs	3.0	Al	0.6	1.85
	46	Si	Ge	6.5	GaAs	3.0	As	1.0	1.99
	47	Si	Ge	6.5	ZnS	3.0	Be	0.3	1.79
	48	Si	Ge	6.5	ZnS	3.0	S	1.0	1.96
比较例	49	Si	Ge	6.5	-	-	B	0.3	1.79
	50	Si	Ge	6.5	-	-	P	1.0	1.86

表 28

	No.	热电特性			
		Seebeck 系数 $S(\text{mV/K})$	电阻 $\rho(\Omega \cdot \text{m})$	热导率 $\kappa(\text{W/m} \cdot \text{K})$	品质因数 (/K)
例子	41	0.36	8.40×10^{-6}	7.2	2.1×10^{-3}
	42	-0.36	7.20×10^{-6}	7.9	2.3×10^{-3}
	43	0.37	8.80×10^{-6}	6.9	2.3×10^{-3}
	44	-0.38	6.90×10^{-6}	7.6	2.8×10^{-3}
	45	0.34	8.80×10^{-5}	7.5	1.8×10^{-3}
	46	-0.35	7.30×10^{-6}	7.8	2.2×10^{-3}
	47	-0.39	9.30×10^{-6}	7.4	2.2×10^{-3}
	48	-0.38	7.70×10^{-6}	7.9	2.4×10^{-3}
比较例	49	0.32	7.90×10^{-6}	7.6	1.7×10^{-3}
	50	-0.34	8.20×10^{-6}	8.2	1.7×10^{-3}

例 15

为制作 p 型硅热电半导体, 如表 29 所示以特定比例称量高纯硅 (10N)、锗、产生载流子的添加元素, 之后在氩气气氛中电弧熔化材料。所得的按钮形坯料被粗磨, 然后在轱轮滚轧机中研磨, 然后在
5 喷射碾机中研磨以制作具有表 29 所示的平均颗粒尺寸的粉末。

之后, 在表 30 所示的热压条件下保持 1 小时以制作具有表 30 所示的各种孔隙率的烧结体。然后在表 31 所示的放电等离子体烧结条件下保持 3 分钟以制作具有表 31 所示的各种孔隙率的烧结体。在放电等离子体烧结装置中使用了 IzumiTech Ltd.制作的 SPS-2040。

10 所得的烧结体切成 $5 \times 5 \times 5\text{mm}$, $10 \times 10 \times 2\text{mm}$, 和 10 (外径) $\times 2\text{mm}$ 大小, 以制作用于测量 Seebeck 系数、霍耳系数 (包括载流子浓度和电导率) 和热导率的样品。

使用铂作为高温端和低温端的电极, 这些电极之间的温度差设为 6K, 测量 p 型半导体的热电动势, 其中测得高温端和低温端之间的
15 平均温度是 323K, 该热电动势除以 6K 得到 Seebeck 系数。

在 323K 通过 AC 法测量霍耳系数, 通过四探针法同时测量电阻。在 323K 用激光闪光法测量热导率。这些测量结果在表 30 和 31 中给出。

表 29

	样品号	组分 (原子%)		添加元素		载流子浓度 (M/cm ³)	粉碎颗粒 的平均 尺寸 (微米)	电极类型
		Si	Ge	元素	掺杂量 (原子%)			
Example 1	A	99.5	0.5	B	0.2	9.2×10^{19}	4.2	P
	B	95.0	5.0	B	0.3	1.5×10^{20}	3.8	P
	C	95.0	5.0	P	0.4	1.8×10^{20}	4.0	N
	D	80.0	20.0	GaP	0.4	2.2×10^{20}	4.5	N
				P	0.3			
	E	70.0	30.0	B	0.3	1.2×10^{20}	4.8	P

表 30

No.	样 品	电极类型	热压条件		孔隙率 (%)	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 ($\Omega\cdot\text{m}$)	热导率 (W/mK)	品质因数 (1/K)
			温度 (K)	气压 (MPa)					
1	A	P	----	----	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
2	A	P	1573	147	5	0.091	7.12×10^{-6}	32.1	3.6×10^{-5}
3	A	P	1573	49	8	0.087	7.65×10^{-6}	27.5	3.6×10^{-5}
4	A	P	1543	49	22	0.080	8.14×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
5	B	P	----	----	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
6	B	P	1553	147	8	0.136	1.32×10^{-5}	5.18	2.7×10^{-4}
7	B	P	1523	49	23	0.124	1.47×10^{-5}	3.72	2.8×10^{-4}
8	B	P	1493	49	40	0.113	1.92×10^{-5}	2.81	2.4×10^{-4}
9	C	N	----	----	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
10	C	N	1553	147	10	0.149	9.84×10^{-6}	6.53	3.5×10^{-4}
11	C	N	1523	49	22	0.137	1.13×10^{-5}	4.01	4.1×10^{-4}
12	C	N	1493	49	31	0.131	1.32×10^{-5}	3.42	3.8×10^{-4}
13	C	N	1463	49	41	0.124	1.65×10^{-5}	3.25	2.9×10^{-4}
14	D	N	----	----	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
15	D	N	1503	147	11	0.133	6.42×10^{-6}	3.80	7.3×10^{-4}
16	D	N	1473	49	27	0.121	7.15×10^{-6}	3.04	6.7×10^{-4}
17	D	N	1423	147	34	0.115	8.04×10^{-6}	2.53	6.5×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.36	4.8×10^{-4}
19	E	P	----	----	0	0.121	8.51×10^{-6}	5.37	3.2×10^{-4}
20	E	P	1473	147	8	0.110	9.13×10^{-6}	4.62	2.9×10^{-4}
21	E	P	1443	49	24	0.104	9.97×10^{-6}	3.68	2.9×10^{-4}
22	E	P	1393	49	41	0.093	1.29×10^{-6}	2.54	2.6×10^{-4}

表 31

No.	样 品	电极类型	放电等离子体 烧结条件		孔隙率 (%)	Seebeck 系数 (mV/K)	电阻率 ($\Omega\cdot\text{m}$)	热导率 (W/mK)	品质因数 (1/K)
			温度 (K)	气压 (MPa)					
1	A	P	----	----	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
23	A	P	1573	49	23	0.080	8.16×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
24	A	P	1543	49	34	0.072	8.74×10^{-6}	18.4	3.2×10^{-5}
5	B	P	----	----	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
25	B	P	1553	49	18	0.131	1.36×10^{-5}	4.14	3.0×10^{-4}
26	B	P	1493	49	46	0.101	2.05×10^{-5}	2.64	1.9×10^{-4}
9	C	N	----	----	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
27	C	N	1553	49	16	0.141	1.03×10^{-6}	5.14	3.8×10^{-4}
28	C	N	1463	49	46	0.117	1.84×10^{-5}	2.98	2.5×10^{-4}
14	D	N	----	----	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
29	D	N	1503	49	14	0.127	6.74×10^{-6}	3.42	7.0×10^{-4}
30	D	N	1423	49	40	0.107	8.76×10^{-6}	2.78	4.7×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.54	4.4×10^{-4}
31	D	N	1473	49	21	0.106	9.73×10^{-6}	4.14	2.8×10^{-4}

作为本发明热电转换材料的主要成分的硅从保护地球环境和节约地球资源角度看是杰出的材料，并提供了优异的安全性。而且，它很轻（比重低），使得它在用于汽车中的热电转换元件是有利的。体硅还具有优越的抗腐蚀性，具有不需表面处理等的优点。

5 由于用硅作为主要成分，本发明的热电转换材料比含有大量昂贵的锗的 Si-Ge 基材料便宜，并提供了比 Fe-Si 基材料更高的品质因数。而且本发明使用的硅的纯度比半导体器件所用的低，因此原材料的成本相对较低，使得它是一种具有良好的生产率、稳定的质量和廉价的热电转换材料。

10 本发明的热电转换材料利用了硅的全部优点，即，尽管具有高的载流子浓度，仍具有的低电阻和高 Seebeck 系数，并极大地改善了其高热导率的缺点，因此它是有效获得高品质因数材料的方法。其它优点是其特性可以用添加元素的类型和量来控制。

15 从例子中显然可见，本发明的含有 5-10 原子%的锗、碳和锡中的至少一种的热电转换材料具有 $\pm 2.0-4.0 \times 10^{-4} \text{V/K}$ 的 Seebeck 系数，这表示这种新颖的硅基热电转换材料的热导率可以显著降低，低于 $50 \text{W/m}\cdot\text{K}$ ，和在不降低材料原有的 Seebeck 系数的情况下显著增强品质因数。

20 并且，从例子中显然可见，本发明的具有 5-40% 孔隙率的热电转换材料具有 $\pm 0.07-0.200 \text{mV/K}$ 的 Seebeck 系数，这表示这种新颖的硅基热电转换材料的热导率可以显著降低，低于 $33 \text{W/m}\cdot\text{K}$ ，和在不降低材料原有的 Seebeck 系数的情况下显著增强品质因数。

说明书附图

图 1A



图 1B

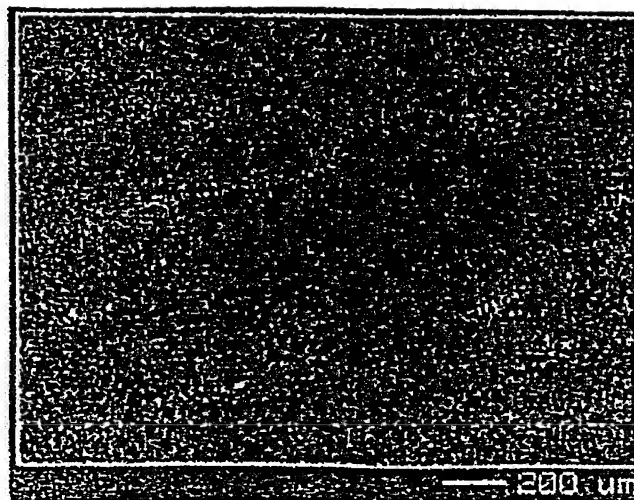


图 2A

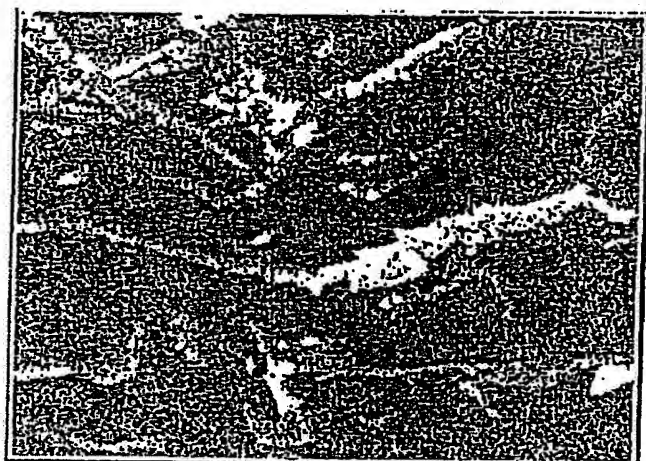


图 2B

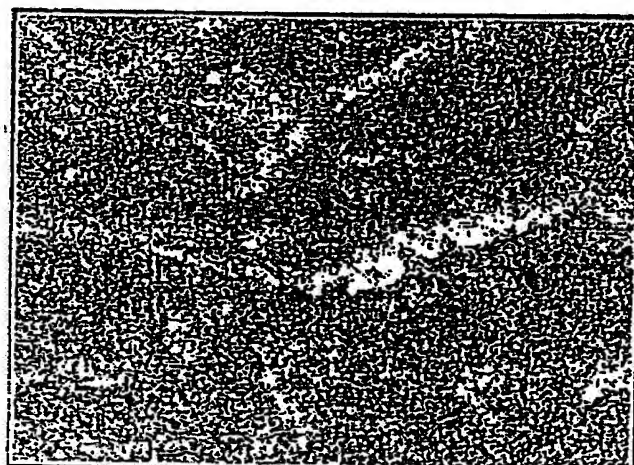


图 3A



图 3B

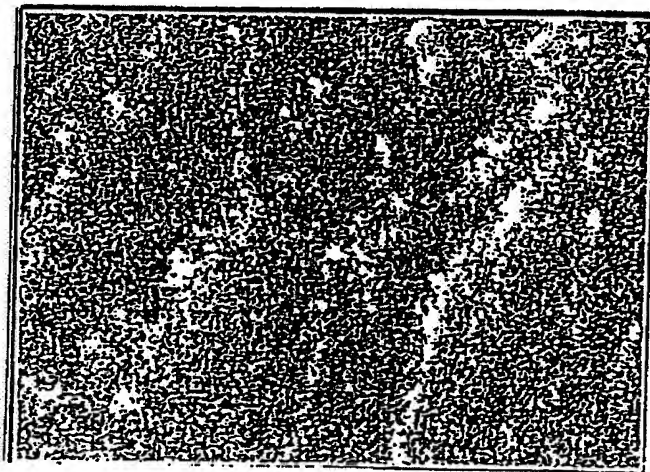


图 4A



图 4B

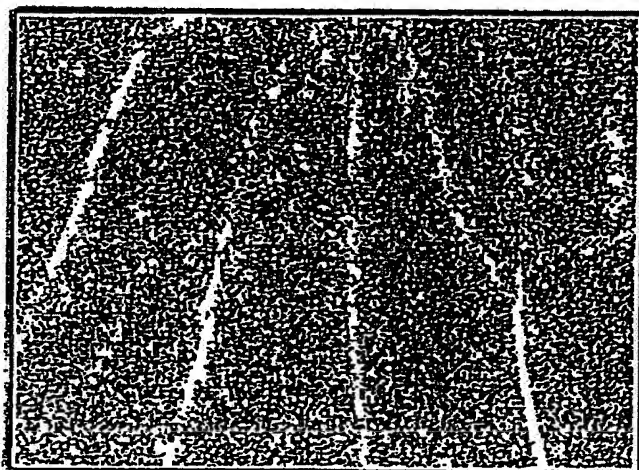


图 5

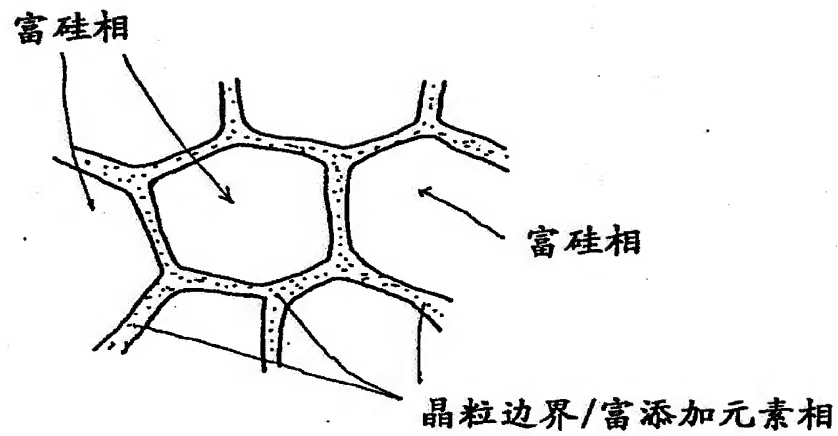


图 6A

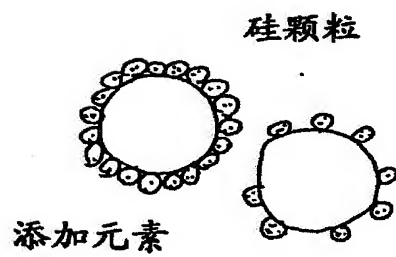


图 6B

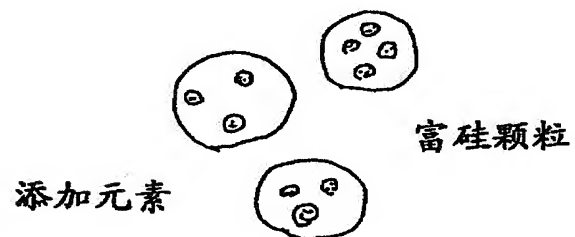


图 7A

$\text{Ge} + \text{P}$	
Si	
$\text{Ge} + \text{P}$	
Si	
$\text{Ge} + \text{P}$	
Si	
$\text{Ge} + \text{P}$	
Si (111)/ (100)	

图 7B

热处理后

$\text{Ge} + \text{P} + \Delta\text{Si}$	
$\text{Si} + \Delta\text{P} + \Delta\text{Ge}$	
$\text{Ge} + \text{P} + \Delta\text{Si}$	
$\text{Si} + \Delta\text{P} + \Delta\text{Ge}$	
$\text{Ge} + \text{P} + \Delta\text{Si}$	
$\text{Si} + \Delta\text{P} + \Delta\text{Ge}$	
$\text{Ge} + \text{P} + \Delta\text{Si}$	
Si (111)/(100)	

图 8

	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si + Ge	
	Ge + P + Si
Si (111)/(100)	